

Requested document: JP9302197 click here to view the pdf document**COATING-RESISTANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION**

Patent Number: JP9302197

Publication date: 1997-11-25

Inventor(s): TAGUCHI TAKASHI; MATSUMOTO TOMOZO; NAKAGAWA KEIJI

Applicant(s): TORAY IND INC

Requested Patent: ☐ JP9302197Application
Number: JP19970046110 19970228Priority Number
(s):IPC Classification: C08L55/02; C08F2/02; C08F2/18; C08F6/00; C08K5/10; C08L25/12; C08L25/12;
C08L25/12; C08L51/04

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition, comprising a rubber-like polymer and other specific copolymers in a specified proportion, excellent in balance among impact and coating resistances, color tone stability at the time of melting and molding processability and useful as a resin material for a coating material and an automotive and a motorcycle exterior trim part.

SOLUTION: This coating-resistant thermoplastic resin composition is a resin composition comprising (A) 5-40wt.% rubber-like polymer such as a polybutadiene or a poly(butadiene-styrene) and (B) a copolymer other than the component A such as a styrene-acrylonitrile copolymer. The component B has 25-35wt.% average with cyanide content (X) and contains a copolymer having a composition with a higher vinyl cyanide content than X by ≥ 2 wt.% in an amount of 3-20wt.% based on the component B. Furthermore, the composition preferably contains (C) pentaerythritol tetrastearate in an amount of 0.1-5 pts.wt. based on 100 pts.wt. composition.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-302197

(43)公開日 平成9年(1997)11月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 55/02	L M E		C 0 8 L 55/02	L M E
C 0 8 F 2/02	M A P		C 0 8 F 2/02	M A P
2/18	M B E		2/18	M B E
6/00	M F U		6/00	M F U
C 0 8 K 5/10	K F Y		C 0 8 K 5/10	K F Y

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-46110

(22)出願日 平成9年(1997)2月28日

(31)優先権主張番号 特願平8-55814

(32)優先日 平8(1996)3月13日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 田口 隆志

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
社千葉工場内

(72)発明者 松本 朋三

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
社千葉工場内

(72)発明者 中川 啓次

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
社千葉工場内

(54)【発明の名称】 耐塗装性熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】アクリル系塗料およびウレタン系塗料用自動車・オートバイ向け外装部品用樹脂材料として要求される耐衝撃性、耐塗装性、熔融時の色調安定性および成形加工性のバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】特定のシアン化ビニル含有率と組成分布を有するシアン化ビニル系共重合体、ゴム含有グラフト共重合体およびペンタエリスリトールテトラステアレートを組合わせることを特徴とする耐塗装性熱可塑性樹脂組成物。

【効果】耐衝撃性、耐塗装性、熔融時の色調安定性および成形加工性のバランスに優れた効果を発揮する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ゴム質重合体(A)5~40重量%、ゴム質重合体以外の共重合体(B)95~60重量%からなる樹脂組成物において、下記(1)および(2)をともに満足することを特徴とする耐塗装性熱可塑性樹脂組成物。

(1) 共重合体(B)の平均シアン化ビニル含有率が25~35重量%。

(2) 共重合体(B)のシアン化ビニルの組成分布において、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する共重合体が共重合体(B)中に3~20重量%存在すること。

【請求項2】ゴム含有グラフト共重合体(I)10~50重量部、

シアン化ビニル系単量体(a)15~30重量%、芳香族ビニル系単量体(b)85~70重量%からなり、かつ平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する共重合体が共重合体中2重量%以下であるシアン化ビニル系共重合体(II)50~90重量部、およびシアン化ビニル系単量体(a)30~50重量%、芳香族ビニル系単量体(b)70~50重量%からなり、かつ平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する共重合体が共重合体中25重量%以上40重量%以下であるシアン化ビニル系共重合体(II I)5~45重量部からなることを特徴とする請求項1記載の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】ゴム含有グラフト共重合体(I)が、ゴム質重合体(A)の存在下にシアン化ビニル系単量体(a)、芳香族ビニル系単量体(b)およびこれらと共重合可能な他の単量体(c)から選ばれた少なくとも1種以上の単量体をグラフトしてなるゴム含有グラフト共重合体であることを特徴とする請求項2記載の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】シアン化ビニル系共重合体(II)が連続塊状重合法により製造されることを特徴とする請求項2記載の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】シアン化ビニル系共重合体(III)が懸濁重合法により製造されることを特徴とする請求項2記載の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】共重合体(B)、シアン化ビニル系共重合体(II)およびシアン化ビニル系共重合体(III)がスチレン-アクリロニトリル共重合体であることを特徴とする請求項1、2、4または5記載の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】請求項1の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物100重量部に対してペンタエリスリトールテトラステアレート0.1~5重量部を添加したことを特徴とする塗装性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】アクリル系塗料およびウレタン系塗料に特に適した、請求項1~7記載の耐塗装性熱可塑性樹脂組

成物。

【請求項9】シアン化ビニル系単量体(a)15~30重量%、芳香族ビニル系単量体(b)85~70重量%からなりかつ平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する共重合体が共重合体中2重量%以下であるシアン化ビニル系共重合体(II)を連続塊状重合せしめるプロセス中の溶融状態のシアン化ビニル系共重合体(II)50~90重量部に対して、

ゴム質重合体(A)の存在下にシアン化ビニル系単量体(a)、芳香族ビニル系単量体(b)およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体(c)から選ばれた少なくとも1種以上の単量体をグラフトしてなるゴム含有グラフト共重合体(I)10~50重量部、およびシアン化ビニル系単量体(a)30~50重量%、芳香族ビニル系単量体(b)70~50重量%からなりかつ平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する共重合体が共重合体中25重量%以上40重量%以下である懸濁重合法により製造されたシアン化ビニル系共重合体(III)5~45重量部を連続的に添加して混合することを特徴とする耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項10】シアン化ビニル系共重合体(II)の連続塊状重合の脱モノマー工程中もしくは脱モノマー工程以降で残存モノマーが10重量%以下になったシアン化ビニル系共重合体(II)に、ゴム含有グラフト共重合体(I)およびシアン化ビニル系共重合体(III)を添加することを特徴とする請求項9記載の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項11】ゴム含有グラフト共重合体(I)が乳化重合ラテックスから得られるスラリーまたは含水ゲークを予め脱水乾燥したものであることを特徴とする請求項9または10記載の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、耐衝撃性、耐塗装性、溶融時の色調安定性および成形加工性のバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ゴム質重合体にシアン化ビニル化合物と芳香族ビニル化合物をグラフト共重合してなる樹脂組成物は、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS樹脂)として知られており、機械的特性に優れた良好な成形加工性を有することから広範囲な分野において利用されている。特に、自動車・オートバイ分野では、軽量化によるメリットから、内装のみならず外装部品としても用いられており、この場合塗装されることが多い。

【0003】一般に、ABS樹脂中のアクリロニトリル含有率を増加させることにより、耐塗装性が向上するこ

とが知られており、これまでにABS樹脂中のアクリロニトリルの割合を検討することによって塗装性を改良する方法がいくつか検討されている。たとえば、特開平6-16896号公報ではゴム含有グラフト共重合体中のシアン化ビニル含有率とシアン化ビニル系共重合体中のシアン化ビニル含有率の差および両共重合体の比を規定する方法が提案されている。しかし、この方法は塗装性および溶融時の色調安定性が十分ではなかった。

【0004】また、特開平7-11099号公報では特定のシアン化ビニル含有率を有するシアン化ビニル系共重合体がゴム含有グラフト共重合体中のシアン化ビニル含有率に対して特定範囲にある樹脂組成物を提案している。しかし、溶融時の色調安定性が劣るという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、耐衝撃性、耐塗装性、溶融時の色調安定性および成形加工性のバランスに優れた耐塗装性熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。本発明者らは、かかる目的を達成するために鋭意検討した結果、特定のシアン化ビニル含有率と組成分布を有するシアン化ビニル系共重合体およびゴム含有グラフト共重合体を組合わせることにより耐衝撃性、耐塗装性、溶融時の色調安定性および成形加工性のバランスに優れた樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的は、ゴム質重合体(A)5~40重量%、ゴム質重合体以外の共重合体(B)95~60重量%からなる樹脂組成物において、(1)共重合体(B)の平均シアン化ビニル含有率が25~35重量%、(2)共重合体(B)のシアン化ビニルの組成分布において、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する共重合体(B)が共重合体(B)中の3~20重量%存在することをともに満足することの特徴とする耐塗装性熱可塑性樹脂組成物によって達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(I)に用いるゴム質重合体(A)としては、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン系ゴムなどであり、具体例としては、ポリブタジエン、ポリ(ブタジエン-スチレン)、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、ポリイソブレン、ポリ(ブタジエン-アクリル酸ブチル)、ポリ(ブタジエン-アクリル酸メチル)、ポリ(ブタジエン-メタクリル酸メチル)、ポリ(アクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル)、ポリ(ブタジエン-アクリル酸エチル)、エチレン-プロピレンラバー、エチレン-プロピレン-ジエンラバー、ポリ(エチレン-イソブチレン)、ポリ(エチレン-アクリル酸メチル)などが挙げられる。これらのゴム質重合体は、1種

または2種以上の混合物で使用される。これらのゴム質重合体のうち、ポリブタジエン、ポリ(ブタジエン-スチレン)、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、エチレン-プロピレンラバーが耐衝撃性の点で特に好ましく用いられる。

【0008】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(I)、シアン化ビニル系共重合体(II)およびシアン化ビニル系共重合体(III)に用いるシアン化ビニル系単量体(a)の具体例としてはアクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなどが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。中でもアクリロニトリルが耐塗装性の面で特に好ましい。

【0009】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(I)、シアン化ビニル系共重合体(II)およびシアン化ビニル系共重合体(III)に用いる芳香族ビニル系単量体(b)の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、オルソメチルスチレン、パラメチルスチレン、パラ-メチルスチレンおよびハロゲン化スチレンなどが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。なかでもスチレン、 α -メチルスチレンが成形加工性の面で好ましく、さらにはスチレンが特に好ましい。

【0010】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(I)に用いる共重合可能な他のビニル系単量体(c)の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル酸エステル類；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類およびマレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド類、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸などの不飽和カルボン酸無水物などを挙げることができ、なかでもメタクリル酸メチル、N-フェニルマレイミドが成形加工性の面で好ましい。

【0011】本発明におけるゴム質重合体(A)は5~40重量%、ゴム質重合体以外の共重合体(B)は95~60%である必要がある。ゴム質重合体(A)が5重量%未満では得られる耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が十分でなく、40重量%を越えると得られる耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の成形加工性が劣るため好ましくない。中でもゴム質重合体(A)10~35重量%、ゴム質重合体以外の共重合体(B)90~65%が耐衝撃性と成形加工性のバランスの点から好ましい。

【0012】本発明における共重合体(B)の平均シアン化ビニル含有率は25~35重量%である必要がある。平均シアン化ビニル含有率が25重量%未満では得られる耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の耐塗装性が十分でなく、35重量%を越えると溶融時の色調安定性が劣るため好ましくない。中でも平均シアン化ビニル含有率は28~33重量%が耐塗装性と溶融時の色調安定性のバ

ランスの点から好ましい。

【0013】本発明における共重合体(B)のシアン化ビニルの組成分布において平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する共重合体が共重合体(B)中に3~20重量%であることが必要である。3重量%未満では得られる耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の耐塗装性が十分でなく、20重量%を越えると熔融時の色調安定性が劣るため好ましくない。中でも5~18重量%が耐塗装性と熔融時の色調安定性のバランスの点から好ましい。

【0014】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(I)に用いられるゴム質重合体(A)の含有率は特に制限はないが、10~80重量%が耐衝撃性の点で好ましく、さらには40~70重量%が好ましい。また、ゴム含有グラフト共重合体(I)におけるシアン化ビニル系単量体(a)の含有率は特に制限はないが、5~50重量%が成形加工性の点で好ましく、さらには10~40重量%が好ましい。また、ゴム含有グラフト共重合体(I)における芳香族ビニル系単量体(b)の含有率は特に制限はないが、10~80重量%が成形加工性の点で好ましく、さらには20~70重量%が好ましい。また、ゴム含有グラフト共重合体(I)における共重合可能な他のビニル系単量体(c)の含有率は特に制限はないが、5~50重量%が成形加工性の点で好ましい。

【0015】またグラフト率、グラフト成分の共重合体の還元粘度は特に制限はないが、グラフト率は10~80重量%が、グラフト成分の共重合体の還元粘度は、0.2~0.8dl/gが耐衝撃性の点で好ましい。

【0016】本発明におけるシアン化ビニル系共重合体(II)は、シアン化ビニル系単量体(a)15~35重量%、芳香族ビニル系単量体(b)85~65重量%である。シアン化ビニル系単量体(a)が15重量%未満であると、得られるシアン化ビニル系共重合体を用いた耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の耐塗装性が不十分であり、また35重量%を越えると、得られるシアン化ビニル系共重合体を用いた耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の成形加工性および熔融時の色調安定性が共に著しく低下するため好ましくない。また、芳香族ビニル系単量体(b)が65重量%未満であると、得られる耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の熔融時の色調安定性が著しく低下し、85重量%を越えると得られる耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の耐塗装性が著しく低下するため好ましくない。特に、シアン化ビニル系単量体(a)20~30重量%、芳香族ビニル系単量体(b)80~70重量%の範囲のものが好ましい。

【0017】本発明におけるシアン化ビニル系共重合体(III)は、シアン化ビニル系単量体(a)30~50重量%、芳香族ビニル系単量体(b)70~50重量%である。シアン化ビニル系単量体(a)が30重量%未満であると、得られるシアン化ビニル系共重合体を用い

た耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の耐塗装性が不十分であり、50重量%を越えると色調安定性が低下するため好ましくない。特に、シアン化ビニル系単量体(a)33~45重量%、芳香族ビニル系単量体(b)67~55重量%の範囲のものが好ましい。

【0018】共重合体(B)のシアン化ビニルの組成分布において、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する共重合体が共重合体(B)中の3~20重量%であることが必須であるが、その具体的方法として、組成分布において平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する割合が2重量%以下であるシアン化ビニル系共重合体(II)を50~90重量部、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する割合が25~40重量%であるシアン化ビニル系共重合体(III)を5~45重量部混合する方法がある。

【0019】シアン化ビニルの組成分布は、シアン化ビニル系共重合体のメチルエチルケトン溶液にシクロヘキサンを添加していき、分別沈殿したシアン化ビニル系共重合体を乾燥し、重量を測定した後、赤外分光光度計によりシアン化ビニル含有率を求めた。また、平均シアン化ビニル含有率は、分別しないで全体を赤外分光光度計により求めた。

【0020】本発明中のゴム含有グラフト共重合体(I)の製造方法については、特に制限はなく、乳化重合法、塊状重合法、溶液重合法ならびにそれらの組み合わせによる重合法により製造することができる。中でも、ゴムの粒子径およびグラフト率制御の点で乳化重合法が特に好ましい。

【0021】本発明におけるシアン化ビニル系共重合体(II)の重合方法としては、特に制限はないが、シアン化ビニルの組成分布をシャープにするという点で、特に塊状重合法、溶液重合法が好ましい。

【0022】本発明におけるシアン化ビニル系共重合体(III)の重合方法としては、特に制限はないが、シアン化ビニルの組成分布をブロードにするという点で、水系懸濁重合が好ましい。

【0023】前記重合に用いられる懸濁安定剤として粘土、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム等の無機系懸濁安定剤、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、メタクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体等の有機系懸濁安定剤などを用いて、アゾ系開始剤、ハイドロキシパーオキサイド系開始剤により重合することができる。

【0024】本発明の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の製造方法については、特に制限はなく、配合の際にはリボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等を用いることができる。また、単軸押出機、2軸押出機などの押出機、バブリーミキサー、混合ロール、加圧ニーダー等を使用した混練処理を採用することができる。

【0025】また、シアン化ビニル系共重合体(II)を連続塊状重合せしめるプロセス中の溶融状態であるシアン化ビニル系共重合体(II)に対して、ゴム含有グラフト共重合体(I)および懸濁重合法により製造されたシアン化ビニル系共重合体(III)を連続的に添加して混合することは色調をさらに良くするため好ましい。

【0026】また特に、シアン化ビニル系共重合体(I)の脱モノマ工程において残存モノマが10重量%以下になったシアン化ビニル系共重合体(II)に、乳化重合ラテックスから得られるスラリーまたは含水ケーキを予め脱水乾燥したゴム含有グラフト共重合体(I)および懸濁重合により得られた乾燥されたビーズ状のシアン化ビニル系共重合体(III)を単軸押出機もしくは2軸押出機を用いて連続的にベント付き2軸押出機に供給し、溶融混合すると同時に脱モノマすることにより耐塗装性熱可塑性樹脂組成物を製造することが色調の点から好ましい。

【0027】本発明においては、さらに必要に応じて、2、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4、4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのフェノール系酸化防止剤、トリス(ミックスド、モノおよびジフェニル)フォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイトなどのフォスファイト系酸化防止剤、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジアステリアルチオジプロピオネートなどの硫黄系酸化防止剤、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ビス(2,2,6,6-テトラメチル)-4-ピペリジニルなどの光安定剤、ヒドロキシルアルキルアミン、スルホン酸塩などの帯電防止剤、ペンタエリスリトールテトラステアレート、エチレンビスステアリルアミド、金属石鹸などの滑剤、およびテトラブROMビスフェノールA、デカブROMフェノールオキサイド、TBAエポキシオリゴマー、TBAポリカーボネートオリゴマー、三酸化アンチモンなどの難燃剤・難燃助剤などの各種添加剤、着色剤、ガラス繊維・カーボン繊維などの無機充填材などを配合することも可能である。

【0028】中でも、ペンタエリスリトールテトラステアレートが塗装性において好ましく、0.1~5重量部が良い。0.1重量部未満では塗装性向上効果が十分でなく、5重量部を越えると成形性が劣るため好ましくない。

【0029】本発明の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物は耐衝撃性、耐塗装性、溶融時の色調安定性および成形加工性のバランスに優れているため、射出成形、シート成形、押し出し成形、ブロー成形、圧縮成形、真空成形等、種々の成形加工用途に供され、それら加工品は塗装、真空蒸着、メッキ等に好適である。

【0030】本発明の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物が特に適する塗料としてアクリル系塗料およびウレタン系塗料が得るが、アクリル系塗料とは、アクリル酸およびそのエステル類、ならびにメタクリル酸およびそのエステル類あるいはその他のビニル化合物との共重合樹脂を塗膜形成主成分とする塗料のことである。また、ウレタン系塗料とは、樹脂骨格中にウレタン結合を有するかあるいは塗膜を形成する過程でウレタン結合を生成する塗料のことである。

【0031】本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例および比較例を挙げて説明するが、これら実施例は、本発明を限定するものではない。参考例、実施例、比較例中の部は重量部、%は重量%を表わす。なお、得られたゴム含有グラフト共重合体(I)、シアン化ビニル系共重合体(II)、シアン化ビニル系共重合体(III)、共重合体(B)および耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の各物性値は、下記の試験方法により求めた。

【0032】グラフト率：ゴム含有グラフト共重合体(I)(重量M)にアセトンを加え、3時間還流し、この溶液を40分間遠心分離後、不溶分を濾過しこの不溶分を60℃で5時間真空乾燥、重量(N)を測定した。次式によりグラフト率を求めた。ただし、式中Lはゴム含有グラフト共重合体(I)中のゴム質重合体含有率(%)である。

【0033】グラフト率(%) = $100 \times (N - M \times L) / (M \times L / 100)$ 。

【0034】還元粘度：ウペローデ粘度計を使用し、測定温度30℃、試料濃度0.4g/dlのメチルエチルケトン溶液より測定した。

【0035】平均シアン化ビニル含有率：試料を加熱プレスにより40μm程度のフィルム状にし、赤外分光光度計により求めた。

【0036】シアン化ビニル組成分布：試料2gを80mlのメチルエチルケトンに溶解し、そこへシクロヘキサンを添加していき、沈殿したシアン化ビニル系共重合体を真空乾燥して重量を測定し、そのシアン化ビニル系共重合体のシアン化ビニル含有率を赤外分光分析の吸光度比より求めた。そして、累積重量%とシアン化ビニル含有率をプロットし、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合(%)を求めた。

【0037】アイゾット衝撃強度：耐塗装性熱可塑性樹脂組成物を射出成形し、得られた成形品をASTM D256にしたがって、1/2インチノッチ付きアイゾット衝撃強度を測定した。

【0038】溶融時の色調安定性：耐塗装性熱可塑性樹脂組成物を射出成形する際、230℃30分成形機内で滞留後、得られた成形品をJISK7103に従い、日本電色工業(株)製、測色色差計を用いて、黄変度(YI)を測定した。

【0039】耐塗装性：耐塗装性熱可塑性樹脂組成物を

射出成形し、得られた成形品にアクリル系塗料溶液（藤倉化成（株）製の塗料アクリライン#66E/シンナーアクリラインI型シンナー=50/50重量比）をスプレー塗装し、70℃にて30分乾燥した後の塗装面の表面性を外観評価した。また、ウレタン系塗料の場合は、日本ペイント株製ブラッシュホワイト（アンダーコート：Pu Blush White Base、ミドルコート：Pu Blush White Cocktail#1、トップコート：Pu Pearl Clear、硬化剤：Polyuremethylac Hardener、シンナー：Polyuremethylac）を塗布し、70℃にて30分乾燥した後の塗装面の塗膜密着性を評価した。

【0040】流動性：ISO 1133に準じて、220℃荷重10kgのメルトフローレイトを測定した。

【0041】本発明をさらに具体的に説明するため、以下に実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、ここで特にことわりのない限り「%」は重量%、「部」は重量部を表す。

【0042】

【実施例】

参考例1（ゴム含有グラフト共重合体（I）の製造）
窒素置換した反応器に純水120部、ブドウ糖0.5部、ピロリン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄0.005部およびポリブタジエンラテックス（ゴム粒子径0.3μm、ゲル含有率85%）50部（固形分換算）を仕込み、攪拌しながら反応器内の温度を65℃に昇温した。内温が65℃に達した時点を重合開始としてモノマ（スチレン35部、アクリロニトリル15部）およびトードデシルメルカプタン0.3部からなる混合物を5時間かけて連続滴下した。同時に並行してクメンハイドロパーオキサイド0.25部、オレイン酸カリウム2.5部および純水25部からなる水溶液を7時間かけて連続滴下し、反応を完結させた。得られたグラフト共重合体ラテックスを硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和後、洗浄後、汙過、乾燥してゴム含有グラフト共重合体（I）を得た。このゴム含有グラフト共重合体（I）のゴム質重合体含有率は50%、グラフト率は45%、樹脂成分の還元粘度は0.68dl/gであった。

【0043】参考例2（シアン化ビニル系共重合体（I）Aの製造）

表1に示した仕様を有する2槽と予熱機および脱モノマ機からなる連続塊状重合装置を用い、アクリロニトリル25部、スチレン75部およびn-オクチルメカプタン0.15部からなる単量体混合物を135kg/時で第1重合槽に連続的に供給し、連続塊状重合させた。第1重合槽の重合率は、58~61%の間であり、第2重合槽の重合率は、90~91%の間で制御して運転した。重合反応混合物は、単軸押出機型脱モノマ機により未反応の単量体をベント口より減圧蒸発回収し、脱モノマ機の先端から表3記載のシアン化ビニル系

共重合体（II）Aを得た。得られたシアン化ビニル系共重合体（II）Aの平均シアン化ビニル含有率および平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合（%）を表3に示した。

【0044】参考例3（シアン化ビニル系共重合体（I）Bの製造）

表2に示した仕様を有する1槽と予熱機および脱モノマ機からなる連続塊状重合装置を用い、アクリロニトリル25部、スチレン75部およびn-オクチルメカプタン0.18部からなる単量体混合物を135kg/時の速度で重合槽に連続的に供給し、連続塊状重合させた。重合槽出のポリマーの重合率は、74~76%の間で制御し、重合反応混合物は、単軸押出機型予熱機で予熱された後、2軸押出機型脱モノマ機により未反応の単量体をベント口より減圧蒸発回収し、脱モノマ機の先端から表3記載の組成のシアン化ビニル系共重合体（II）Bを得た。得られたシアン化ビニル系共重合体（II）Bの平均シアン化ビニル含有率および平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合（%）を表3に示した。

【0045】参考例4（シアン化ビニル系共重合体（I）Cの製造）

表2に示した仕様を有する1槽と予熱機および脱モノマ機からなる連続塊状重合装置を用い、アクリロニトリル28部、スチレン72部およびn-オクチルメカプタン0.18部からなる単量体混合物を135kg/時の速度で重合槽に連続的に供給し、連続塊状重合させた。重合槽出のポリマーの重合率は、74~76%の間で制御し、重合反応混合物は、単軸押出機型予熱機で予熱された後、2軸押出機型脱モノマ機により未反応の単量体をベント口より減圧蒸発回収し、脱モノマ機の先端から表3記載の組成のシアン化ビニル系共重合体（II）Cを得た。得られたシアン化ビニル系共重合体（II）Cの平均シアン化ビニル含有率および平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合（%）を表3に示した。

【0046】参考例5（シアン化ビニル系共重合体（II）aの製造）

容量が20Lで、バッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、メタクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体（特公昭45-24151号公報記載）0.05部をイオン交換水165部に溶解した溶液を400rpmで攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次にアクリロニトリル31部スチレン69部、トードデシルメルカプタン0.3部および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.52部の混合溶液を反応系を攪拌しながら添加し、60℃に昇温し、重合を開始した。重合開始から100分までに65℃まで昇温し、その後50分かけて100℃まで昇温して重合を完結させた。以降は、通常の方法に従って、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない、シアン化ビニル系共重合体（III）aを得た。得られたシアン化ビニ

ル系共重合体(III) aの平均シアン化ビニル含有率および平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合(%)を表3に示した。

【0047】参考例6(シアン化ビニル系共重合体(II) I) bの製造)

参考例5中のアクリロニトリルを37部に、スチレンを63部に変えた以外は、参考例5と同様に製造を行ない、表3記載のシアン化ビニル系共重合体(III) bを得た。

【0048】参考例7(シアン化ビニル系共重合体(II) I) cの製造)

参考例5中のアクリロニトリルを20部に、スチレンを80部に変えた以外は、参考例5と同様に製造を行ない、表3記載のシアン化ビニル系共重合体(III) cを得た。

【0049】参考例8(シアン化ビニル系共重合体(II) I) dの製造)

参考例5中のアクリロニトリルを37部に、スチレンを63部に変えた以外は、参考例5と同様に製造を行ない、表3記載のシアン化ビニル系共重合体(III) dを得た。

【0050】実施例1~3

参考例1により得られたゴム含有グラフト共重合体(I)、参考例2~4により得られたシアン化ビニル系共重合体(II) A~C、参考例5~6により得られたシアン化ビニル系共重合体(III) a~bおよびペンタエリスリトールテトラステアレートを表4に示す配合割合にてヘンシェルミキサーで混合後、40mmφ単押出機により熔融混練し、耐塗装性熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた耐塗装性熱可塑性樹脂組成物のゴム質重合体含有率、共重合体(B)の平均シアン化ビニル含有率、共重合体(B)の平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合(%)、1/2インチ ノッチ付きアイゾット衝撃強度、黄変度(YI)、塗装性およびメルトフローレイトを測定し、表4に示した。

【0051】実施例4

参考例3と同様にて連続塊状重合により表3記載のシアン化ビニル系共重合体(II) Bを得た。その脱モノマ機の先端から1/3長のバレル部にタンデムに接続した、加熱装置を有する2軸押出機型フィーダーから、20kg/時の速度で参考例1で製造したゴム含有グラフト共重合体(I) パウダー、7kg/時の速度で参考例6で製造したシアン化ビニル系共重合体(III) b および1kg/時の速度でペンタエリスリトールテトラステアレートを、73kg/時の速度のシアン化ビニル系共重合体(I)

I) Bと脱モノマ機で熔融混練した後、さらに未反応モノマをベント口より減圧蒸発回収しストランド状に吐出させカッターにより耐塗装性熱可塑性樹脂組成物ベレットを得た。得られた耐塗装性熱可塑性樹脂組成物のゴム質重合体含有率、共重合体(B)の平均シアン化ビニル含有率、共重合体(B)の平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合(%)、1/2インチ ノッチ付きアイゾット衝撃強度、黄変度(YI)、塗装性およびメルトフローレイトを測定し、表4に示した。

【0052】比較例1~8

参考例1により得られたゴム含有グラフト共重合体

(I)、参考例2~4により得られたシアン化ビニル系共重合体(II) A~C、参考例5~8により得られたシアン化ビニル系共重合体(III) a~d およびペンタエリスリトールテトラステアレートを表4に示す配合割合にてヘンシェルミキサーで混合後、40mmφ押出機により熔融混練し、耐塗装性熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた耐塗装性熱可塑性樹脂組成物のゴム質重合体含有率、共重合体(B)の平均シアン化ビニル含有率、共重合体(B)の平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合(%)、1/2インチ ノッチ付きアイゾット衝撃強度、黄変度(YI)、塗装性およびメルトフローレイトを測定し、表4に示した。

【0053】実施例1~4により、本発明に規定する範囲の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物が耐衝撃性、耐塗装性、熔融時の色調安定性および成形加工性のバランスに優れていることが判る。

【0054】しかし、比較例1~8はゴム質重合体含有率、共重合体(B)の平均シアン化ビニル含有率および共重合体(B)の平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合(%)が本発明の規定する範囲外であるため、比較例1、4、7は塗装性が悪く、比較例6は衝撃強度が低く、比較例2、3、5、8は黄変度が大きく色調安定性が劣る。

【0055】実施例および比較例により、本発明の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性、耐塗装性、熔融時の色調安定性および成形加工性のバランスに優れていることが判る。これは、特定のシアン化ビニル含有率と組成分布を有するシアン化ビニル系共重合体、ゴム含有グラフト共重合体および必要に応じてペンタエリスリトールテトラステアレートを組み合わせることにより、初めて実現されるものである。

【0056】

【表1】

表1 重合装置の仕様

	第 1 重 合 槽	第 2 重 合 槽
攪 拌 形 式	ヘリカルリボン翼を有する 完全混合タイプ	多段式多孔板とかき取り翼 を有する栓流タイプ
温 度 (℃)	115	上部 130 中部 155 下部 195
圧力 (kg/cm ² G)	0.9	1.2
冷 却 装 置	ジャケットおよび単量体蒸気の蒸発還流用コンデンサーを有する	

【表2】

表2 重合装置の仕様

攪 拌 形 式	ヘリカルリボン翼を有する完全混合タイプ
温 度 (℃)	135
圧力 (kg/cm ² G)	0.9
冷 却 装 置	ジャケットおよび単量体蒸気の蒸発還流用コンデンサーを有する

【表3】

表 3 シアン化ビニル系共重合体 (II) およびシアン化ビニル系共重合体 (III)

		シアン化ビニル系共重合体 (II)			シアン化ビニル系共重合体 (III)			
参考例 NO		2	3	4	5	6	7	8
NO		A	B	C	a	b	c	d
アクリロニトリル	%	25	25	28	31	37	20	37
スチレン	%	75	75	72	69	63	80	63
平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合	%	1.5	0	0	26	38	30	45

【表4】

		実施例 NO				比較例 NO							
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8
ゴム含有グラフト共重合体 (I)	部	30	36	20	20	30	30	36	36	36	5	14	36
シアン化ビニル系共重合体 (II) A	部	50				70			54		70		
シアン化ビニル系共重合体 (II) B	部		54		73					44			29
シアン化ビニル系共重合体 (II) C	部			60								66	
シアン化ビニル系共重合体 (III) a	部	20					70				25		
シアン化ビニル系共重合体 (III) b	部		10	20	7			64					35
シアン化ビニル系共重合体 (III) c	部								10				
シアン化ビニル系共重合体 (III) d	部									20			
ペンタエリスリトールテトラステアレート	部			2	1						2		
ゴム質重合体の含有率	%	15	18	10	10	15	15	18	18	18	2.5	7	18
共重合体 (B) の平均シアン化ビニル含有率	%	25.5	25.4	29.1	25.4	24.1	29.1	33.2	23.3	26.8	26.4	27.4	29.0
共重合体 (B) の平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合	%	17.0	12.0	15.6	8.0	2.5	41.2	54.6	30.2	22.0	17.9	0.4	29.9
1/2" I z o d 衝撃強度	kgcm/cm	25	35	31	20	25	25	32	31	30	5	12	31
黄変度 (YI)	—	22	26	25	21	21	40	45	38	37	25	22	50
メルトフローレイト	g/10分	14	12	12	16	14	10	8	18	10	18	17	11
塗装性													
アクリル塗料*1	—	○	○	○	○	×	○	○	×	○	○	×	○
ウレタン塗料*2	—	○	○	○	○	×	○	○	△	○	○	×	○

*1: ○: 吸い込みなし

×: 吸い込み

*2: ○: 剥離なし

△: 一部剥離

×: ほとんど剥離

【0057】

【発明の効果】本発明の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物は、特定のシアン化ビニル含有率と組成分布を有するシアン化ビニル系共重合体、ゴム含有グラフト共重合体およびペンタエリスリトールテトラステアレートを組み合わせることが特徴であり、耐衝撃性、耐塗装性、溶融時の

色調安定性および成形加工性のバランスに優れている。

【0058】本発明の耐塗装性熱可塑性樹脂組成物は、これらの特徴をいかして、種々の成形加工用途に供されるが、特にアクリル系塗料およびウレタン系塗料用自動車・オートバイ用外装部品用樹脂材料として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/12	L D T		C 0 8 L 25/12	L D T
	L D W			L D W
	L D Y			L D Y
51/04	L K Y		51/04	L K Y

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.